



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 230 042 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
13.08.2003 Patentblatt 2003/33

(51) Int Cl.7: **B05D 7/00, B05D 7/24**

(21) Anmeldenummer: **00984979.5**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP00/10983

(22) Anmeldetag: **07.11.2000**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 01/034313 (17.05.2001 Gazette 2001/20)

(54) **SCHICHT MIT SELEKTIV FUNKTIONALISIERTER OBERFLÄCHE**
LAYER WITH A SELECTIVELY FUNCTIONALISED SURFACE
COUCHE A FONCTIONNALISATION SELECTIVE DE LA SURFACE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
FR GB IT

• **THYEN, Rudolf**
21033 Hamburg (DE)

(30) Priorität: **08.11.1999 DE 19953667**

(74) Vertreter: **Einsel, Martin**
Patentanwälte,
Einsel & Kollegen,
Jasperalle 1a
38102 Braunschweig (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.08.2002 Patentblatt 2002/33

(73) Patentinhaber: **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT**
ZUR FÖRDERUNG DER
ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.
80636 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-97/22631 **DE-A- 19 505 449**
US-A- 3 397 132 **US-A- 5 326 584**

(72) Erfinder:
• **KLAGES, Claus-Peter**
38102 Braunschweig (DE)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Claims

1. Method for producing a layer with a selectively functionalised surface, **characterised in that** a layer is produced on a substrate by plasma deposition and the surface of the layer is chemically selectively functionalised by grafting monomers on reactive centres on the layer surface.
2. Method according to claim 1, **characterised in that** the number n of monomers M which are grafted on a reactive centre, is greater than 1.
3. Method according to either of claims 1 or 2, **characterised in that** the coating precursor material for the plasma deposition is at least one compound, selected from compounds which apart from carbon and/or silicon optionally contain at least one further element selected from oxygen, nitrogen, sulphur, boron, phosphorus, halogen and hydrogen.
4. Method according to claim 3, **characterised in that** at least one hydrocarbon compound and/or a hydrocarbon compound with a functional group is used for the plasma deposition.
5. Method according to claim 4, **characterised in that** the at least one hydrocarbon compound is selected from propargyl alcohol, tetramethylsilane, hexamethyldisiloxane, vinyltrimethoxysilane, phenyltrimethoxysilane, amino-propyltrimethoxysilane, mercaptopropyltrimethoxysilane, dimethyldichlorosilane, trimethylphosphite, trimethylborate, methane, ethylene, and acetylene.
6. Method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** at least one monomer is selected for the grafting reaction from acrylic acid, methacrylic acid, a derivative thereof or a vinyl compound.
7. Method according to claim 6, **characterised in that** the derivative is an ester, preferably glycidyl methacrylate.
8. Method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the plasma deposition and the grafting are carried out separately from each other, spatially and/or with respect to time.
9. Method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the plasma deposition and optionally, the grafting are carried out at pressures between 0.1 Pa and 10 kPa.
10. Method according to claim 9, **characterised in that** the plasma of a gas discharge maintained by direct-current voltage, alternating voltage or microwaves is used for the plasma deposition.
11. Method according to any one of claims 1 to 8, **characterised in that** the plasma deposition and optionally the grafting are carried out at pressures between 10 kPa and 150 kPa.
12. Method according to claim 11, **characterised in that** the plasma is produced in a dielectric barrier discharge or a pulsed arc discharge.
13. Layer with a selectively functionalised surface, **characterised in that** the layer has been deposited on a substrate by means of a plasma-enhanced method, and monomers M are grafted without the action of plasma on the surface of the layer.
14. Layer according to claim 13, **characterised in that** the number n of monomers M, which are bound on a reactive centre of the layer surface, is greater than 1.
15. Layer according to either of claims 13 or 14, **characterised in that** the monomer M is selected from at least one compound selected from acrylic acid, methacrylic acid and a derivative thereof.
16. Layer according to claim 15, **characterised in that** the derivative is an ester, preferably glycidyl methacrylate.
17. Layer according to any one of claims 13 to 17, **characterised in that** the substrate is a metal or a ceramic.
18. Layer according to any one of claims 13 to 17, **characterised in that** the substrate is steel, galvanised steel, aluminium or magnesium.

19. Layer according to any one of claims 13 to 18, **characterised in that** the layer can be obtained by plasma deposition of at least one precursor compound on a substrate and selective functionalisation of the surface of the layer by grafting of monomers M on reactive centres formed on the layer surface.

20. Use of a layer according to any one of claims 13 to 19, for the adhesive and/or corrosion-resistant bonding of subsequently applied further layers to a substrate.

21. Use according to claim 20, **characterised in that** the subsequently applied layer is a lacquer, an adhesive, a printing ink or a primer.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'une couche à surface sélectivement fonctionnalisée, **caractérisé en ce que**, une couche est produite sur un substrat par dépôt en plasma et la surface de la couche est chimiquement sélectivement fonctionnalisée par greffage de monomères sur des centres réactifs à la surface de la couche.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que**, le nombre n des monomères M, qui sont greffés sur un centre réactif, est supérieur à 1.

3. Procédé selon l'une ou l'autre des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que**, le matériau précurseur de revêtement pour le dépôt en plasma est au moins un composé qui est choisi parmi des composés qui contiennent, en plus du carbone et/ou du silicium, le cas échéant au moins un autre élément parmi l'oxygène, l'azote, le soufre, le bore, le phosphore, un halogène et l'hydrogène.

4. Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que**, on utilise, pour le dépôt en plasma au moins un composé hydrocarboné et/ou un composé hydrocarboné comportant un groupe fonctionnel.

5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que**, au moins un composé hydrocarboné est choisi parmi l'alcool propargylique, le tétraméthylsilane, l'hexaméthylcyclotrioxane, le vinyltriméthoxysilane, le phényltriméthoxysilane, l'aminopropyltriméthoxysilane, le mercaptopropyltriméthoxysilane le diméthylchlorosilane, le phosphite de triméthyle, le borate de triméthyle, le méthane, l'éthène et l'éthyne.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**, au moins un monomère pour la réaction de greffage est choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, un dérivé de ces derniers ou un composé vinylique.

7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que**, le dérivé est un ester, de préférence le méthacrylate de glycidyle.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**, le dépôt en plasma et le greffage sont effectués séparément l'un de l'autre dans l'espace et/ou dans le temps.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**, le dépôt en plasma, et le cas échéant le greffage, sont effectués à des pressions se situant entre 0,01 Pa et 10 kPa.

10. Procédé selon la revendication 9,